

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-169867

(43) 公開日 平成9年(1997)6月30日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/28	C E S		C 0 8 J 9/28	C E S
B 2 9 C 47/88		9349-4F	B 2 9 C 47/88	
C 0 8 J 9/36	C E S		C 0 8 J 9/36	C E S
// C 0 8 L 23/04	L C N		C 0 8 L 23/04	L C N
B 2 9 K 23:00				

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-291251	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成8年(1996)10月15日	(72) 発明者	名古屋 藤治 大阪府高槻市八丁畷町11番7号 旭化成工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-293292	(72) 発明者	松田 成信 大阪府高槻市八丁畷町11番7号 旭化成工業株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)10月17日	(74) 代理人	弁理士 清水 猛 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 微多孔膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 固液相分離法によって調製された微多孔膜と比較して孔径が大きく、かつ均質な構造をもち、力学的強度も高い微多孔膜及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 エチレン系ポリマーと、エチレン連鎖部あるいは水素添加されたブタジエン連鎖部と、スチレン、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、塩化ビニルの連鎖部あるいは2種以上の共重合体部を含むブロック共重合体の混合物を、特定の温度範囲で液々相分離を起こす溶媒に均一溶解後、押し出し成形しによってパーコレーション構造をもつゲル状成形を形成し、このゲル状成形体を延伸後、溶媒を除去することを特徴とする微多孔膜の製造方法。

【効果】 この様にして得られた微多孔膜は、均質な構造で、突き刺し強度が高いものになる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重量平均分子量  $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^6$  のエチレン系ポリマー 60～99 重量部と、重量平均分子量  $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$  であり、エチレン連鎖部あるいは水素添加されたブタジエン連鎖部 20～90 重量部と、スチレン、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、塩化ビニルの連鎖部あるいは 2 種以上の共重合体 10～80 重量部を含むブロック共重合体 1～40 重量部とからなる重合体混合物から構成され、最大孔径と平均孔径の比が 1.5 以下であるパーコレーション構造由来の均質性の高いフィブリル積層構造を持ち、空孔率が 30% 以上であり、突き刺し強度が 500 g 以上であることを特徴とする微多孔膜。

【請求項 2】 重量平均分子量  $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^6$  のエチレン系ポリマー 60～99 重量部と、重量平均分子量  $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$  であり、エチレン連鎖部あるいは水素添加されたブタジエン連鎖部 20～90 重量部と、スチレン、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、塩化ビニルの連鎖部あるいは 2 種以上の共重合体 10～80 重量部を含むブロック共重合体 1～40 重量部とからなる重合体混合物から構成され、最大孔径と平均孔径の比が 1.5 以下であるパーコレーション構造由来の均質性の高いフィブリル積層構造を持ち、空孔率が 30% 以上であり、膜厚 25  $\mu\text{m}$  当たりの突き刺し強度が 500 g 以上であることを特徴とする微多孔膜。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載のブロック共重合体が、水素添加されたポリブタジエンとポリスチレンからなるジブロック共重合体であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の微多孔膜。

【請求項 4】 請求項 1 または 2 に記載する重合体混合物 10～60 重量部を、フタル酸エステル類、セバシン酸エステル類、アジピン酸エステル類、トリメリット酸エステル類、リン酸エステル類の単独または 2 種以上の混合物からなる溶媒、あるいは、上記の溶媒、単独ではポリエチレンを溶解しない非溶媒、および流動パラフィン等の良溶媒を適度に混合し、上述の重合体混合物の融点以上の温度で液々相分離を起こす程度に溶解性を調節した混合溶媒 40～90 重量部中に混合分散し、140～250℃の温度範囲で均一溶解後、この溶液を通常の押し出し装置で押し出し、50℃/分以上の冷却速度で冷却することによってスピノーダル分解を起こせしめ、ブロック共重合体の界面活性作用によって相分離構造の粗大化を抑制することにより、スピノーダル分解の初期段階で形成されるパーコレーション構造をもつゲル状成形体を形成し、このゲル状成形体をポリエチレンの融点 + 10℃以下の温度で 1 軸あるいは 2 軸方向に面倍率で 10～300 倍に延伸した後、揮発性液体を用いて溶媒を除去することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の微多孔膜の製造方法。

【請求項 5】 請求項 4 に記載の微多孔膜の製造方法の

中で、ブロック共重合体が、請求項 3 に記載する水素添加されたポリブタジエンとポリスチレンからなるジブロック共重合体であり、溶媒がフタル酸エステル類であることを特徴とする請求項 3 に記載の微多孔膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電池用セパレーターや各種フィルター等の用途に好適に使用される微多孔膜とその製造方法に関し、詳しくは、エチレン系ポリマーとエチレン連鎖部あるいは水素添加されたブタジエン連鎖部とスチレン、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、塩化ビニルの重合体連鎖部あるいは 2 種以上の共重合体連鎖部を含むブロック共重合体の混合物からなる、均質で力学的強度の高い微多孔膜とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 微多孔膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、逆浸透濾過膜、限界濾過膜、精密濾過膜等の各種用途に用いられている。これらの用途において重要な因子は、膜の孔径と構造の均質性、及びこれらに由来する力学的特性の安定性である。微多孔膜を分離膜として用いる場合、分離の対象となる物質のサイズによって膜の孔径を選択する必要がある。また、均質性すなわち孔径分布は膜の分離性能に著しく影響を及ぼす。特に、微多孔膜を電池用セパレーターとして用いる場合には、孔径や構造の均質性は膜の電気抵抗や電池の安全性を支配する。一方、微多孔膜の製造的側面から見れば、上記の特性の制御の自由度が高く、製造条件の変動を吸収できる安定な方法が望まれる。

【0003】 従来、ポリオレフィン系微多孔膜の製造方法としては、異種ポリマーからなる孔形成剤をポリオレフィンに微分散させた後、孔形成剤を抽出する混合抽出法、異種固体がミクロ分散しているポリオレフィン成形体に延伸等の歪みを与えることにより、異種固体間を界面破壊して空孔を生じさせて多孔化させる延伸法、ポリオレフィンを溶媒に均一溶解した後、冷却することによって固液相分離或いは液々相分離させることにより多孔構造とする相分離法などがあるが、ポリエチレン微多孔膜に関しては一般的に相分離法が採用されている。

【0004】 固液相分離法は、基本的にポリオレフィンの結晶化によって膜の構造が決定される。この方法では、溶媒として流動パラフィン等の良溶媒が用いられ、未延伸の原反の微結晶間の間隙が延伸によって引き延ばされて孔となるため、構造に多様性を持たせることが困難であり、比較的小孔径の膜しか形成できない。また、製膜条件によっては、未延伸の原反に無孔化層が生じ、延伸後の構造の不均一性につながる不都合がある。更に、結晶性の低いポリマーを用いると、空孔率が低下し、膜の透過性能が著しく低下する。

【0005】一方、液々相分離法では、ポリエチレンと混合した際、一定の温度、濃度範囲において液々相分離を起こすような貧溶媒を用い、ポリエチレンと溶媒の混合物が均質な溶液となるのに十分な温度に加熱した後、冷却することによって液々相分離を起こせしめ、続いて結晶化によって構造を固定するため、固液相分離法と比較して大孔径の膜が形成される。また、相分離した二つの相の間には界面自由エネルギーが存在するために、相分離構造は時間とともに大きくなる。この事は一面では、冷却速度を調節することによって多様な構造を作ることが原理的には可能である事を意味するが、逆に、製造条件の変動による品質の不安定化という点から見れば重大な欠点でもある。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】液々相分離系での上述の欠点を更に詳細に記述する。高分子溶液系の液々相分離は「核生成と成長」と「スピノーダル分解」の二つの様式で起こりうるが、工業的に用いられるプロセスの冷却速度（50℃/分以上）では、スピノーダル分解が支配的である。

【0007】スピノーダル分解が起こる場合、相分離の初期段階では溶液中で一定の周期性を持つ濃度揺らぎが成長し、その結果「パーコレーション構造」と呼ばれる互いの相がネットワークを形成して絡み合った両相連続構造が形成される。図1にパーコレーション構造の二次元的模式図（高分子 40巻 10月号（1991年）P673より引用）を示す。パーコレーション構造は、構造の均質性と孔の連続性が高いため、延伸に供された場合も均質性や透過性の点で有利である。しかしながら、高分子溶液系では液々相分離構造の粗大化が著しく速い為に、工業的プロセスにおいて可能な冷却速度では、分子量が $1 \times 10^6$ を越える超高分子量ポリエチレンを用いる様な場合を除けば、特公平3-29815号公報に開示されているように、相分離によって形成された構造が凝集することによって、1ないし20 $\mu\text{m}$ の直径を持つ球形のボイドの集合体からなる細胞状構造となる。

【0008】この細胞構造を持つポリエチレン多孔体を延伸した場合、細胞の隔壁が引き裂かれて孔となる為に、均質性の低い構造となり、力学的強度も高くない。均質性の高い延伸膜を得るには、緻密なパーコレーション構造を保持した多孔体が必要であり、その為には相分離構造の粗大化を抑制することが必要となる。

【0009】本発明は、上記の事情を鑑み、液々相分離構造を抑制することにより、固液相分離法によって調整された微多孔膜と比較して孔径が大きく、かつ均質な構造をもち、力学的強度も高い微多孔膜及びその製造方法を提供することを目的としている。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題

を達成するために、ポリエチレン溶液の液々相分離構造の経時変化を抑制し得る種々の方法を検討し、エチレン連鎖部あるいは水素添加されたブタジエン連鎖部とスチレン、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、塩化ビニルの連鎖部あるいは2種以上の共重合体を含むブロック共重合体を添加することによって、パーコレーション構造をもつ多孔体を得ることが可能となり、この多孔体を延伸に供することで均質性の高いポリエチレン微多孔膜が得られることを見出し、本発明に到達した。

10 【0011】すなわち、本発明のポリエチレン微多孔膜は、ポリエチレン60～99重量部と、前記のブロック共重合体1～40重量部との混合物からなり、スピノーダル分解によって形成されるパーコレーション構造が延伸されることによって生じる均質性の高いフィブリルの積層構造を持ち、突き刺し強度が500g以上、もしくは膜厚25 $\mu\text{m}$ 当たりの突き刺し強度が500g以上であることを特徴とする微多孔膜である。ここで述べるパーコレーション構造とは、高分子相と孔とが珊瑚状のネットワークを形成して互いに絡み合った等方的な両相連続構造であり、図1に示される周期構造のサイズを表す $\Lambda_m$ が0.05～2 $\mu\text{m}$ である構造体である。また、フィブリルの積層構造とは、パーコレーション構造を形成する高分子相の珊瑚状の幹が延伸方向に引き延ばされることによって直径0.01～0.5 $\mu\text{m}$ のフィブリル状になり、そのフィブリルが膜の厚み方向に積層し、フィブリル間の間隙が有効な透過孔となる構造である。

【0012】また、かかるポリエチレン微多孔膜を製造する本発明の方法は、ポリエチレン60～99重量部と、前記のブロック共重合体1～40重量部との混合物20 10～60重量部と溶媒40～90重量部からなる溶液を調製し、該溶液をダイスより押し出し、冷却してパーコレーション構造をもつゲル状多孔体を形成し、前記多孔体をポリエチレンの融点+10℃以下の温度で延伸し、しかる後残存溶媒を除去することとを特徴とする微多孔膜の製造方法である。以下に本発明を詳細に説明する。

【0013】先ず、本発明のポリエチレン微多孔膜について説明する。本発明のポリエチレン微多孔膜は、ポリエチレン60～99重量部と前記のブロック共重合体40 1～40重量部との混合物からなる。ブロック共重合体の量が1重量部未満では、相分離構造の緻密化が十分でなく、均質性の低い微多孔膜となってしまう。また40重量部を越えると、ブロック共重合体とポリエチレンの混和性が低いために得られた膜は十分な強度を発現しない。

【0014】上記の混合物中のポリエチレンの重量平均分子量は、 $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^6$ 、好ましくは $2 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$ であり、平均分子量の異なる複数のポリエチレンの混合物でもよい。重量平均分子量が $1 \times 10^5$ 未満では、延伸後十分な強度が得られない。また3

$\times 10^6$  を越えると、溶媒との混合が難しく、延伸等の加工性が低下する。本発明で言うところのポリエチレンとしてはエチレンを重合した結晶性の単独重合体、あるいはエチレンと10モル%以下のプロピレン、1-ブテン、4-メチルペンテン、1-ヘキセン等との共重合体が挙げられるが、特に高密度ポリエチレンが好ましい。

【0015】上記の混合物中のブロック共重合体は、少なくとも一部分にエチレン連鎖部あるいは水素添加されたブタジエン連鎖部を有し、好ましい構造は、トリブロック共重合体以下、特に好ましいのはジブロック共重合体である。ブロック共重合体中のエチレン連鎖部あるいは水素添加されたブタジエン連鎖部以外の部分は、ブロック共重合体が十分な界面活性作用を持つために、少なくともポリエチレンより溶媒に対する溶解性が高い部分を含んでいる必要があり、スチレン、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、塩化ビニルの連鎖部あるいは2種以上の共重合体が好適である。またブロック共重合体は、親水性の向上等の観点から選択することも可能である。

【0016】前記のブロック共重合体の重量平均分子量は $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$  が好ましく、特に $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$  が好ましい。ブロック共重合体中のポリエチレンあるいは水素添加されたポリブタジエンの含量は、ポリエチレンとの混和性の観点から、20重量部以上が好ましく、特に40重量部以上が望ましい。スチレン、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、塩化ビニルの連鎖部あるいは2種以上の共重合体の含量は、ブロック共重合体が十分な界面活性効果を持つためには、10重量部以上が望ましい。また、上述の混合物には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【0017】次に、本発明のポリエチレン微多孔膜の製造方法について説明する。本発明において、原料となるポリエチレンと前記のブロック共重合体の混合物溶液は、上述の混合物を溶媒に加熱溶解することによって調製する。本発明に用いられる溶媒は、上述の混合物の分解温度（ $140 \sim 250^\circ\text{C}$ ）以下の温度で、加熱攪拌することにより、ポリエチレンを均一な溶液として調製でき、かつ冷却過程において、上述の混合物の融点以上の温度で液々相分離を起こしうる溶媒でなければならない。また、上述の溶媒は、熔融成形温度にて溶液状態を保ち、かつ不活性であることが要求される。

【0018】上述の溶媒としては、フタル酸ジブチル（DBP）、フタル酸ジオクチル（DOP）、フタル酸ジイソデシル（DIDP）等のフタル酸エステル、セバシン酸ジオクチル（DOS）等のセバシン酸エステル、アジピン酸ジオクチル（DOA）等のアジピン酸エステル、トリメリト酸トリオクチル（TOTM）等のトリメリト酸エステル、リン酸トリブチル（TBP）、リン酸

トリクレジル（TCP）等のリン酸エステルなどの単独あるいはこれらの混合物が挙げられる。また、上記の溶媒、単独ではポリエチレンを溶解し得ない非溶媒、および流動パラフィン等の良溶媒を適度に混合し、上述の混合物の融点以上の温度で液々相分離を起こしうる程度に溶解性を調節した混合溶媒の本発明に使用しうる。

【0019】加熱溶解は、上述したように上述の混合物が溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行う。その温度は使用するポリエチレン、ブロック共重合体、溶媒の種類によって $140 \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲で設定すればよい。また、上述の混合物の濃度は、溶媒の溶解性によって溶解可能な濃度は変化するが、一般に10～60重量部、好ましくは10～50重量部である。濃度が10重量部未満では、溶液の粘度が低いために成形性が悪く、成形体の力学強度も弱い。一方、濃度が60重量部を越えると、均一な溶液の調製が困難になるほか、スピノーダル分解によるパーコレーション構造が得られにくくなる。

【0020】次に、上述の混合物の加熱溶液をダイスから押し出して成形する。ダイスは、通常Tダイが用いられるが、2重円筒状のインフレーションダイスや中空のダイスを用いることができる。押し出し成形温度は、溶媒の種類によって $140 \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲内で適宜設定する。

【0021】ダイスから押し出された溶液は、冷却することによってゲル状物となり成形される。冷却は少なくともゲル化温度以下までは $50^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上の冷却速度で行うのが好ましい。一般的には、液々相分離構造が経時的に粗大化する傾向にあるために、冷却速度が速いと得られるゲルの高次構造は緻密な物となり、冷却速度が遅ければポリエチレンの希薄相からなる液滴が成長し、大きな細胞状構造からなる粗なゲルになる。

【0022】しかし、本発明の方法によれば、ブロック共重合体が界面活性剤として作用し、相分離構造の粗大化を著しく抑制するために、比較的遅い冷却速度でも、スピノーダル分解によって生じるパーコレーション構造をもつゲル状物を調製することが出来る。冷却速度が $50^\circ\text{C}/\text{分}$ 未満では、ゲルの結晶化度が上昇し、延伸性が低下する。冷却法としては、冷風、冷却水、その他の冷媒に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに直接接触させる方法等を用いることが出来る。

【0023】上記のゲル状物の構造は、ブロック共重合体の添加量が少ない場合などには、パーコレーション構造と細胞状構造が共存している事があるが、延伸後に均質な微多孔膜を得るためには、ゲル状物中でパーコレーション構造の占める割合が好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上であることが必要である。

【0024】次にこのゲル状物に対して延伸を行う。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、圧延法、もしくはこれらの方法の組合せによって

所定の倍率で行う。延伸は1軸延伸または2軸延伸のどちらでもよいが、2軸延伸がより好ましい。また2軸延伸の場合、縦横同時延伸または逐次延伸のどちらでもよいが、特に同時2軸延伸が好ましい。

【0025】延伸温度は、ポリエチレンの融点+10℃以下、好ましくは結晶分散温度から結晶融点未満の範囲である。延伸温度が融点+10℃を超える場合は、ポリエチレンの融解によって分子鎖の配向ができない。また、延伸温度が結晶分散温度未満では、ゲルの軟化が不十分で、延伸において膜の破断が起こり易く、高倍率の延伸ができない。

【0026】また、延伸倍率は原反の厚さによって異なるが、1軸方向で少なくとも2倍以上、好ましくは3～20倍、面倍率で10倍以上、好ましくは15～300倍である。面倍率が10倍未満では、分子鎖の配向が不十分で高強度、高弾性の膜が得られない。一方、面倍率が300倍を超えると、膜の破断の危険性が高まるだけでなく、延伸装置や延伸操作等の面で制約が生じる。

【0027】得られた延伸成形物は、溶媒と相溶性のある揮発性液体で洗浄し溶媒を除去する。洗浄用の揮発性液体としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、三フッ化エタン等のフッ化炭化水素、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類を用いることができる。上述の揮発性液体は、使用した溶媒の種類によって適宜選択し、単独あるいは混合して用いられる。洗浄方法は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法、あるいはこれらの組合せによる方法等によって行うことができる。

【0028】その後洗浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法には、加熱乾燥、熱風による風乾、加熱ロールに接触させる等の方法で行うことができる。乾燥した延伸成形物は、結晶分散温度～融点の温度範囲で熱固定することが望ましい。得られた微多孔膜は、必要に応じて、プラズマ照射、界面活性剤含浸、表面グラフト等で親水化処理することができる。

【0029】以上のようにして製造した微多孔膜は、空孔率が30～90%で、平均孔径が0.02～0.2μmで、破断強度が300kg/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは500～5,000kg/cm<sup>2</sup>であり、突き刺し強度が500g以上、もしくは膜厚25μm当たりの突き刺し強度が500g以上である。さらに孔径分布（最大孔径/平均孔径）の値が1.5未満とシャープである。また、本発明の微多孔膜の厚さは、用途に応じて適宜選択しうが、一般に1～100μm、好ましくは2～80μmである。

【0030】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施例を示す。なお、実施例における試験方法は以下の通りである。

① 分子量及び分子量分布：waters社製150C-GPC装置を用い、カラムにShodex社製GPC AT-807/Sと東ソー製TSK-GEL、GMH 6-HT、溶媒にトリクロロベンゼンを使用し、温度140℃にて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定。

【0031】② 原反の断面と延伸膜の内部構造の観察：日立走査型電子顕微鏡S-800Aを用いて未延伸の原反断面と延伸膜の内部構造を観察した。ここで、延伸膜の内部構造とは表面のスキン層を取り除いた構造である。

③ フィルムに厚さ：マイクロメーターを用いて測定（最小目盛1μm）。

④ 透気度：JIS P8117に準拠して測定。

【0032】⑤ 平均孔径：平膜モジュールを用いて、500mmHgの差圧下でコロイダルシリカ分散液（日産工業株式会社製）を濾過し、濾液中のコロイダルシリカの濃度をUV測定によって決定し、阻止率が50%となるコロイダルシリカの粒径を微多孔膜の平均孔径とした。

⑥ 孔径分布：上記⑤と同じ方法により、阻止率が90%となるコロイダルシリカの粒径を微多孔膜の最大孔径とし、この最大孔径の値を用いて、最大孔径÷平均孔径の値を算出し、孔径分布の指標とした。

【0033】⑦ 空孔率（%）：空孔率＝（空孔容積/多孔膜容積）×100。

⑧ 破断強度：幅10mmの短冊状試験片に対して、ASTM D882に準拠して測定。

⑨ 突き刺し強度：微多孔膜を直径12mmのリングに固定し、垂直方向より直径1mm、先端の曲率半径0.5mmの針で2cm/秒の速度で押し、膜が破れるとき加えた荷重を突き刺し強度と定義し、その荷重を膜厚（μm）で割り、それに25μmを乗じた値を、25μm当たりの突き刺し強度と定義する。

【0034】（実施例1）重量平均分子量（Mw）が $2.8 \times 10^5$ 、分子量分布の尺度であるMw/Mn（Mnは数平均分子量）が6.7である高密度ポリエチレン39重量部と、Mnが $8.7 \times 10^4$ 、スチレン含有量が25重量部、水添ブタジエン部の1,2-結合含有量が13%、水添率が98%以上のスチレン-水添ブタジエンジブロックコポリマー1重量部をフタル酸ジイソデシル60重量部に混合し懸濁液を調製した。次にこの懸濁液100重量部に、テトラキス〔メチレン-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン（「イルガノックス1010」、チバガイギー製：商品名）0.5重量部を酸化防止剤として混合した。得られた混合液を2軸混練機中で、200℃で10分間攪拌し、均一な溶液を調製した。

【0035】この溶液を220℃のTダイより押し出

し、20℃に冷却した冷却ロールで引き取りながらゲル状シートを成形した。得られたシートを2軸延伸機にセットし、120℃で6×6倍に同時2軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄した後、乾燥して微多孔膜を得た。未延伸の原反断面及び延伸膜内部の構造をそれぞれ図2、図3に示す。また、この微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、突き刺し強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を表1、表2に示す。

【0036】(実施例2) 実施例1において、ポリエチレン量を37重量部、スチレン-水添ブタジエンブロックポリマー量を3重量部とした以外は同様にして、微多孔膜を製造した。未延伸の原反断面及び延伸膜内部の構造をそれぞれ図4、図5に示す。また、この微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、突き刺し強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を表1、表2に示す。

【0037】(実施例3) 実施例1において、ポリエチレン量を35重量部、スチレン-水添ブタジエンブロックポリマー量を5重量部とした以外は同様にして、微多孔膜を製造した。未延伸の原反断面及び延伸膜内部の構造をそれぞれ図6、図7に示す。また、この微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、突き刺し強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を表1、表2に示す。

【0038】(実施例4) 実施例1において、ポリエチレン量を37重量部、Mnが $5.5 \times 10^4$ 、スチレン含有量が37重量部、水添ブタジエン部の1, 2-結合含有量が36%、水添率が98%以上のスチレン-水添ブタジエンブロックポリマー3重量部とした以外は同様にして、微多孔膜を製造した。また、この微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、突き刺し強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を表1、表2に示す。

【0039】(実施例5) 実施例1において、ポリエチレン量を37重量部、Mnが $7.7 \times 10^4$ 、スチレン含有量が53重量部、水添ブタジエン部の1, 2-結合含有量が37%、水添率が98%以上のスチレン-水添ブタジエンブロックポリマー3重量部とした以外は同様にして、微多孔膜を製造した。また、この微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、突き刺し強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を表1、表2に示す。

【0040】(実施例6) 実施例1において、ポリエチレン量を37重量部、ゴム部の両末端にスチレンブロックとオレフィン結晶性ブロックをそれぞれ1つもち、スチレン含量が15重量部、MRF(230℃、2.16kg)が0.03g/10分のトリブロック共重合体(DYNARON E4400P、日本合成ゴム(株)製:商品名)3重量部とした以外は同様にして、微多孔

膜を製造した。また、この微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、突き刺し強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を表1、表2に示す。

【0041】(実施例7) 実施例1において、ポリエチレン量を37重量部、ゴム部の両末端にスチレンブロックとオレフィン結晶性ブロックをそれぞれ1つもち、スチレン含量が20重量部、MRF(230℃、2.16kg)が5.6g/10分のトリブロック共重合体(DYNARON E4600P、日本合成ゴム(株)製:商品名)3重量部とした以外は同様にして、微多孔膜を製造した。また、この微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、突き刺し強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を表1、表2に示す。

【0042】(比較例1) 実施例1において、ブロック共重合体を混合せず、ポリエチレン量を40重量部とした以外は同様にして、微多孔膜を製造した。未延伸の原反断面及び延伸膜内部の構造をそれぞれ図8、図9に示す。また、この微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、突き刺し強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を表1、表2に示す。

【0043】(比較例2) 比較例1において、溶媒として流動パラフィン(68℃/40℃)60重量部を用いた以外は同様にして、微多孔膜を製造した。未延伸の原反断面及び延伸膜内部の構造をそれぞれ図10、図11に示す。また、この微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、突き刺し強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を表1、表2に示す。

【0044】

【表1】

表1

	膜厚 μm	透気度 秒/100CC	空孔率 %	破断強度 kg/cm <sup>2</sup>
実施例1	27	720	56	1150
実施例2	25	750	56	1050
実施例3	26	760	56	1020
実施例4	26	700	55	950
実施例5	27	720	56	980
実施例6	25	720	54	980
実施例7	26	740	55	990
比較例1	24	680	58	880
比較例2	25	780	56	890

【0045】

【表2】

表 2

	突き刺し 強度	膜厚 25 $\mu\text{m}$ 当たりの 突き刺し 強度	平均孔径 $\mu\text{m}$	孔径分布
実施例 1	680	630	0.11	1.3
実施例 2	700	700	0.09	1.2
実施例 3	690	663	0.08	1.2
実施例 4	580	558	0.12	1.4
実施例 5	600	556	0.11	1.3
実施例 6	620	620	0.11	1.4
実施例 7	630	606	0.10	1.4
比較例 1	470	490	0.14	1.8
比較例 2	480	480	0.04	1.3

【0046】表 1 および表 2 から判るように、本発明の微多孔膜は孔径分布がシャープであり、突き刺し強度が高い数値を示した。これに対して、ブロック共重合体を混合していない比較例 1 の微多孔膜では、対応する実施例のものと比較して、孔径分布がおおきく、突き刺し強度が低いものとなっている。また、固液相分離によって調製した比較例 2 の微多孔膜では、実施例のものと比較して、平均孔径が小さく、突き刺し強度も低いものとなっている。

【0047】

【発明の効果】本発明によれば、構造が均質で、かつ力学強度、とくに膜に垂直方向の強度に優れた微多孔膜を得ることが出来る。本発明の微多孔膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、精密濾過膜、限界濾過膜、各種フィルター、透過防水衣料用多孔膜等の各種用途に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】パーコレーション構造の二次元的模式図と単位胞を示す。 $\Lambda_m$  は波長で周期構造のサイズを表す。(高分子 40 巻 10 月号 (1991 年) P673 より引用)

【図 2】実施例 1 に記載された方法によって調整された微多孔膜の、未延伸の原反の断面の SEM 観察写真。

【図 3】実施例 1 に記載された方法によって調整された微多孔膜の、延伸後の内部構造の SEM 観察写真。

【図 4】実施例 2 に記載された方法によって調整された微多孔膜の、未延伸の原反の断面の SEM 観察写真。

【図 5】実施例 2 に記載された方法によって調整された微多孔膜の、延伸後の内部構造の SEM 観察写真。

【図 6】実施例 3 に記載された方法によって調整された微多孔膜の、未延伸の原反の断面の SEM 観察写真。

【図 7】実施例 3 に記載された方法によって調整された微多孔膜の、延伸後の内部構造の SEM 観察写真。

【図 8】比較例 1 に記載された方法によって調整された微多孔膜の、未延伸の原反の断面の SEM 観察写真。

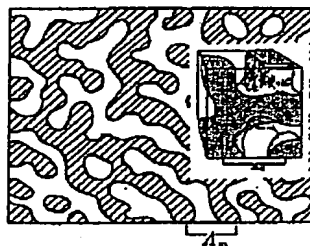
【図 9】比較例 1 に記載された方法によって調整された微多孔膜の、延伸後の内部構造の SEM 観察写真。

【図 10】比較例 2 に記載された方法によって調整された微多孔膜の、未延伸の原反の断面の SEM 観察写真。

【図 11】比較例 2 に記載された方法によって調整された微多孔膜の、延伸後の内部構造の SEM 観察写真。

【図 1】

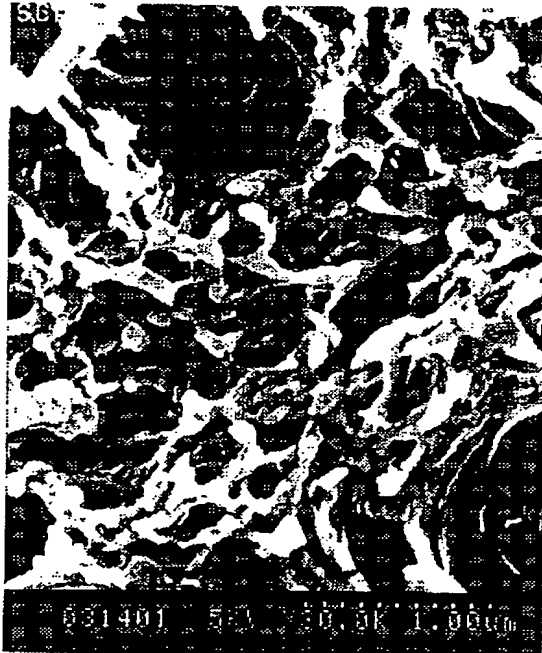
図 1



パーコレーション構造の二次元的模式図と単位胞  
 $\Lambda_m$  は波長で周期構造のサイズを表す。  
 (高分子 40 巻 10 号 (1991) P673 より引用)

【図2】

図面代用写真



【図3】

図面代用写真





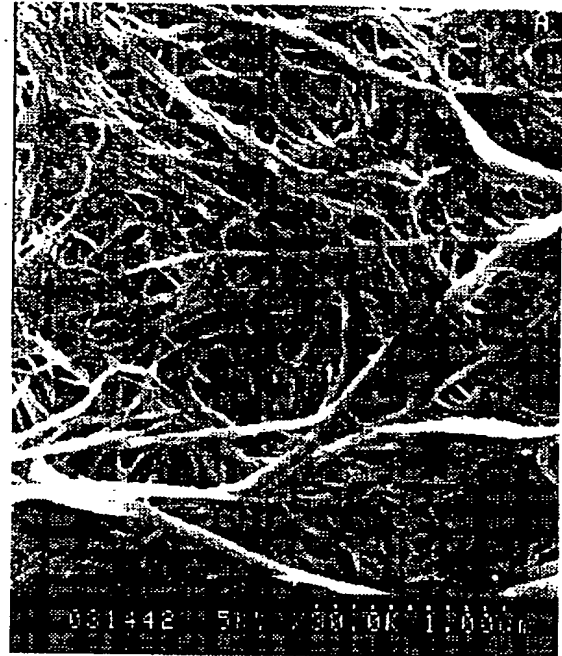
【図4】

図面代用写真



【図5】

図面代用写真



【図6】

図面代用写真



【図7】

図面代用写真



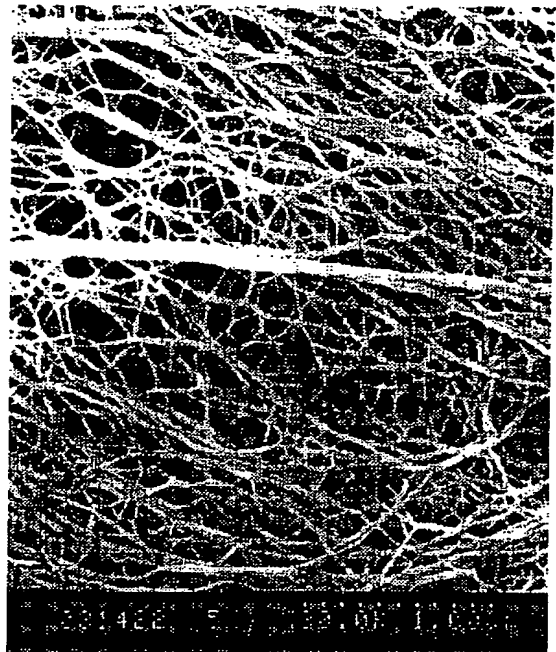
【図8】

図面代用写真



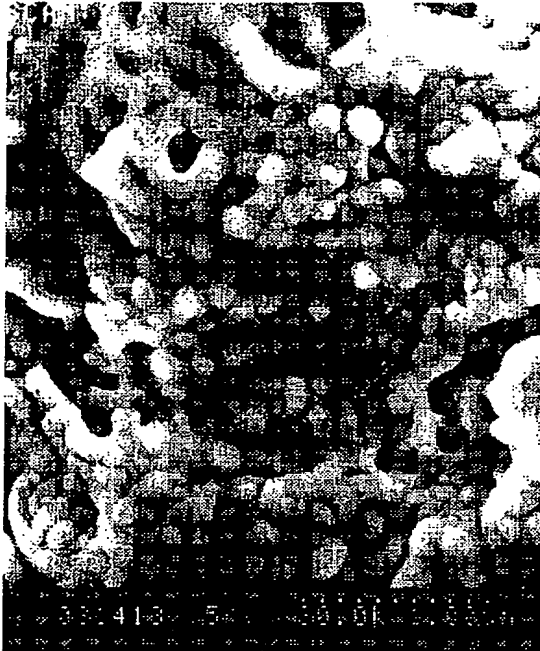
【図9】

図面代用写真



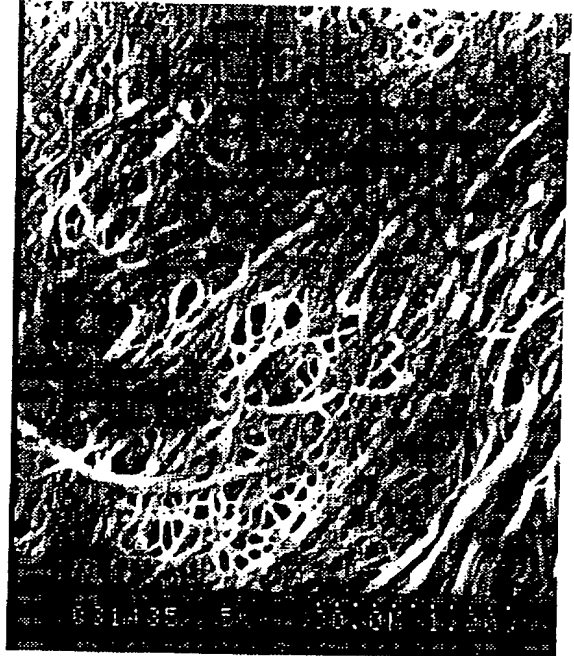
【図10】

図面代用写真



【図11】

図面代用写真



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 2 9 K 105:04

B 2 9 L 7:00